

難燃化方法としては、すでにテトラブロモビスフェノール(A)(TBA)、デカブロモジフェノール(A)(DBDE)、臭素化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン化合物又はそれらとフタルン化合物との組み合わせが知られているが、これらの化合物を配合することにより、難燃化を図ることができるものの、樹脂組成物の特長である耐熱性、耐衝撃性、加工性が著しく低下するといった問題がある。

又、パーソナルコンピュータやファクシミリなど医療で用いられる機器用材料においては耐光性も要求されている。

(問題点を解決するための手段)

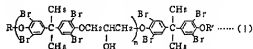
本発明者は、かかる問題点に鑑み鋭意検討を行った結果、特定構造のハロゲン化合物を用いることにより、樹脂組成物の特長である優れた耐熱性、耐衝撃性及び加工性を確保するとともに、熱安定性及び耐光性を著しく改善してなる難燃性組成物を見出し、本発明に到達したものである。

詳細に説明する。

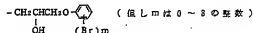
本発明におけるゴム強化スチレン系樹脂(A)とは、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるグラフト共重合体または該グラフト共重合体と、芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られる芳香族ビニル系重合体との混合物である。

ゴム強化スチレン系樹脂(A)を構成するゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のジエン系ゴム状重合体およびエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、フタル系ゴム状重合体、塩素化ポリエチレン等の非ジエン系ゴム状重合体が例示され、1種又は2種以上使用することができる。これらのゴム状重合体は乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等により製造される。

すなわち、本発明は、ゴム強化スチレン系樹脂(A)80~100%、飽和ポリエステル樹脂(B)10~85重量%、次式(1)で表わされる両分子量ハロゲン化合物(C)5~85重量%およびフタルン化合物(D)0~10重量%からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物を提供するものである。



(式中nは平均重合度で4~80の整数、RおよびR'はそれぞれ独立に水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基または



であり、かつ、臭素含有量が45重量%以上、エポキシ当量が10000グラム/モル以上である。)

本発明の難燃性樹脂組成物について、以下に

を、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体の粒子径およびゲル含有率については特に制限はないが、平均粒子径0.1~1μmおよびゲル含有率0~85%であることが好ましい。

芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、isopropenylstyrene、α-メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にスチレン、α-メチルスチレンが好ましい。

芳香族ビニル系化合物と共重合可能な他のビニル系化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタ

リレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系化合物が例示され各々1種又は2種以上用いることができる。特にアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよびN-フェニルマレイミドが好ましい。

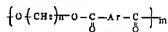
グラフト重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合またはこれらを組み合わせる方法が用いられる。

グラフト共重合体と混合して用いられる芳香族ビニル系重合体を構成する芳香族ビニル系化合物および共重合可能な他のビニル系化合物としては、各々グラフト共重合体に用いられるものと同一の群から任意の1種又は2種以上を選択して用いることができる。また、該重合体の重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合またはこれらを組み合わせ

た方法が用いられる。

ゴム強化ステレン系樹脂(A)におけるゴム状重合体と化合物との構成比には制限はないが、好ましくはゴム状重合体5〜80重量%、化合物95〜20重量%である。またかかる化合物における芳香族ビニル系化合物と他のビニル系化合物との構成比にも特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物10〜100重量%、特に80〜70重量%、他のビニル系化合物90〜0重量%、特に70〜30重量%が好ましい。

又、不発明の炭素性樹脂組成物を構成する飽和ポリエステル樹脂(B)とは、次の一般式で示される樹脂である。



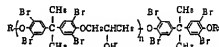
(但しn及びmは整数、又Arは芳香族基)

一般にはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5(又は2,5又は2,6)-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、

ブタレングリコール、ヘキセングリコール、1,4-シクロヘキサジエンジオール等のジオールとの重縮合反応、または、上述の芳香族ジカルボン酸のエステルとジオールとでエステル交換反応を行った後に加熱してなる重縮合反応により得られる。

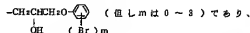
具体的にはポリエチレントテレフタレート、ポリプロピレントテレフタレート、ポリブタレントテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート-テレフタレート、ポリブタレントテレフタレート-イソフタレートなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にポリブタレントテレフタレートが好ましい。又、分子量にも特に制限はないが粘度平均分子量20,000〜40,000のものが好ましい。

本発明で用いられる高分子量ハロゲン化合物(C)とは、次式で表わされる化合物である。



平均重合度「n」は4〜80であり、4未満では最終組成物の耐衝撃性、耐熱性ならびに熱安定性が劣り、又80を超すと加工性が劣る。耐衝撃性、耐熱性、熱安定性および加工性のバランス面より平均重合度6〜25、特に10〜25が好ましい。

R及びR'は水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基または



R及びR'のいずれもがハロゲン化フェニル基、特にトリプロモフェニルであることが最終組成物の熱安定性および難燃性の面より好ましい。

其含有量は45重量%以上であり、それ未満では最終組成物の難燃性に劣る。特に好ましくは50重量%以上である。

さらに、エポキシ当量は10000グラム／モル以上であり、それ未満では最終組成物の熱安定性に劣る。特に20000グラム／モル以上100000未満が好ましい。

なお、高分子量ハロゲン化合物(C)の軟化点には特に制限はないが、最終組成物の耐衝撃性および耐熱性の面より180～210℃のものが特に好ましい。

高分子量ハロゲン化合物(C)の製造としては次のような方法が挙げられる。

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と臭素化フェノール(特に好ましくはトリプロモフェノール)とを水酸化リチウム等の塩基性触媒の存在下、加熱反応させる。この反応により該エポキシ樹脂の末端エポキシ基の多くが臭素化フェノールとなり、一部エポキシ基として残存した高分子量ハロゲン化合物となる。

本発明において用いることができるアンチモン化合物(D)としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられ、一種又は二種

以上用いることができる。

アンチモン化合物(D)を上述の高分子量ハロゲン化合物(C)と併用することができ、アンチモン化合物～公知の難燃剤(TBA、DBD E又は臭素化ポリカーボネートオリゴマー)併用系に比べブレンドアウトが少なく、耐光性も良好である。

本発明の難燃性樹脂組成物は、上述のゴム強化スチレン系樹脂(A)80～100重量%、飽和ポリエステル樹脂(B)10～85重量%、高分子量ハロゲン化合物(C)5～35重量%およびアンチモン化合物(D)0～10重量%からなる。この範囲外では目的とする性能を有する組成物を得ることができない。耐衝撃性、耐熱性、加工性、熱安定性、難燃性、耐光性等の面より(A)75～12重量%、(B)20～80重量%、(C)8～25重量%、(D)0～5重量%が好ましい。

上述の各成分の配合順序ならびに配合方法に何ら制限はなく一括混合をはじめ特定成分を予

備混合した後に残る成分を混合することができる。又、バンパリーミキサー、ロール、押出機等の公知の方法を採用することができる。

なお、混合時に、必要に応じて帯電防止剤、清剤、充填料、可塑剤、離型剤、充填剤等を配合することができる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。部数および%は重量基準で示す。

実施例-1 (ABS樹脂-1)

ポリブタジエン50部、スチレン³5部およびアクリロニトリル15部を公知の乳化グラフト重合してなるグラフト重合体とスチレン75部およびアクリロニトリル25部を公知の懸濁重合してなる共重合体とからなるゴム分20%のゴム強化スチレン系樹脂(ABS樹脂-1)を得た。

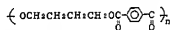
実施例-2 (ABS樹脂-2)

ABS樹脂-1に用いられたグラフト重合体とα-メチルスチレン75部およびアクリロニトリル25部を公知の乳化重合してなる共重合

体とからなるゴム分15%のゴム強化スチレン系樹脂(ABS樹脂-2)を得た。

実施例-3 (PBT)

下記一般式で示される粘度平均分子量80,000のポリブタジエンテレフタレート。



実施例-4～12

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とトリプロモフェノールとを水酸化リチウムの存在下、200℃で反応させた。かかる合成条件を変更することにより、平均重合度、臭素含有量又はエポキシ当量の異なる高分子量ハロゲン化合物8種(C-1～4、X-1～4)を得た。

実施例-13

アンチモン化合物として市販の三酸化アンチモン(Sb₂O₃)を用いた。

実施例および比較例

上述の実施例で得られたゴム強化スチレン系樹脂(ABS樹脂)、飽和ポリエステル樹脂、

表-2

試験例	比較例	実値例
試験例	比較例	実値例
組成-(%)	8	7
MABS-2	50	25
油 PBT	30	45
①高分子量ヘテロ化合物	16	15
②環状	C-2	C-4
③環状	15	5
④平均分子量	53	54
⑤実測分子量	9000	8000
⑥エポキシ当量	183	195
⑦軟化点	4	5
⑧Bb10+	4	5
特性-	14	15
①ナチ付アイソト	18	94
②1/4インチ、25°C、10%w/m	97	8
③燃焼安定性	10	7
④1/4インチ、264psi、℃	V-0	V-0
⑤流動性	○	○
⑥240°C、10%w/m、P/10分	○	○
⑦燃焼性	○	○
⑧UL-94、1/8インチ	○	○
⑨安定性	○	○
⑩耐水性	○	○

表-2

比較例	比較例	比較例	実例	実例	実例
4	5	6	4	5	7
組成-(%)					
MABS-1	50	50	50	55	5
油 PBT	30	30	36	15	40
①高分子量ヘテロ化合物	16	16	16	17	15
②環状	X-4	DBDO	TBA	C-2	C-2
③環状	50	—	—	—	15
④平均分子量	54	83	59	53	54
⑤実測分子量	30000	—	—	8000	40000
⑥エポキシ当量	>220	—	—	183	193
⑦軟化点	4	4	4	0	0
⑧Bb10+	11	9	8	15	11
特性-					
①ナチ付アイソト	87	85	77	86	84
②1/4インチ、25°C、10%w/m	7	10	32	19	10
③燃焼安定性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
④1/4インチ、264psi、℃	○	○	○	○	○
⑤流動性	○	○	○	○	○
⑥240°C、10%w/m、P/10分	○	○	○	○	○
⑦燃焼性	○	○	○	○	○
⑧UL-94、1/8インチ	○	○	○	○	○
⑨安定性	○	○	○	○	○
⑩耐水性	○	○	○	○	○

81 デカアロメチルフェニレン

82 テトラアロメチルフェニレン

(発明の効果)

本発明は、従来公知の難燃性樹脂組成物に比べ、熱安定性はもとより耐熱性、耐衝撃性、加工性ならびに耐光性に優れた組成物を提供するものである。

特許出願人

住友ノーダック株式会社